

## LEAD-FREE GLASS COMPOSITION

Publication number: JP2003128430

Publication date: 2003-05-08

Inventor: HIROI ATSUO

Applicant: ASAHI TECHNO GLASS CORP

Classification:

- international: **C03C3/066; C03C3/14; C03C3/145; C03C8/16; C03C8/24; H01J11/02; C03C3/062; C03C3/12; C03C8/00; H01J11/02; (IPC1-7): C03C3/066; C03C3/14; C03C3/145; C03C8/16; C03C8/24; H01J11/02**

- european: C03C8/24

Application number: JP20010322955 20011022

Priority number(s): JP20010322955 20011022

**Report a data error here**

### Abstract of JP2003128430

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lead-free glass composition having an effect for leading to the improvement of a working environment and easy-to waste disposal because the composition is free from a lead component. **SOLUTION:** The lead-free glass composition has a following composition indicated in mass % of oxide basis: Bi<sub>2</sub> O<sub>3</sub> : 5-75%, B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> : 5-35%, ZnO: 9.5-24.5%, SiO<sub>2</sub> : 0-20%, Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> : 0-10%, BaO: 0-35%, CaO: 0-35%, SrO: 0-35%, BaO+CaO +SrO: 4-45%, R<sub>2</sub> O: 0-10% (wherein, R<sub>2</sub> O is at least one of Li<sub>2</sub> O, Na<sub>2</sub> O, K<sub>2</sub> O, Cs<sub>2</sub> O), and is free from PbO.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-128430  
(P2003-128430A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003. 5. 8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 3 C	3/066	C 0 3 C 3/066	4 G 0 6 2
	3/14	3/14	5 C 0 4 0
	3/145	3/145	
	8/16	8/16	
	8/24	8/24	
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-322955(P2001-322955)

(22) 出願日 平成13年10月22日 (2001. 10. 22)

(71) 出願人 000158208

旭テクノグラス株式会社

千葉県船橋市行田一丁目50番1号

(72) 発明者 弘井 淳雄

千葉県船橋市行田一丁目50番地1号旭テクノ  
グラス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無鉛ガラス組成物

(57) 【要約】

【構成】 酸化物基準の質量%表示で  $B i_2 O_3$  : 5~7.5%、 $B_2 O_3$  : 5~35%、 $Z n O$  : 9.5~24.5%、 $S i O_2$  : 0~20%、 $A l_2 O_3$  : 0~10%、 $B a O$  : 0~35%、 $C a O$  : 0~35%、 $S r O$  : 0~35%、 $B a O + C a O + S r O$  : 4~45%、 $R_2 O$  : 0~10% (但し  $R_2 O$  とは  $L i_2 O$ 、 $N a_2 O$ 、 $K_2 O$ 、 $C s_2 O$  の少なくとも1つ) の組成を有し  $P b O$  を含有しないことを特徴とする無鉛ガラス組成物。

【効果】 鉛成分を含有しないことから、作業環境の改善につながり、さらに廃棄物処理に困らない効果がある。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物基準の質量%表示で $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 5~75%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ : 5~35%、 $\text{ZnO}$ : 9.5~24.5%、 $\text{SiO}_2$ : 0~20%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0~10%、 $\text{BaO}$ : 0~35%、 $\text{CaO}$ : 0~35%、 $\text{SrO}$ : 0~35%、 $\text{R}_2\text{O}$ : 0~10% (但し $\text{R}_2\text{O}$ とは $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ の少なくとも1つ) を含有し $\text{PbO}$ を含まないことを特徴とする無鉛ガラス組成物。

【請求項2】 酸化物基準の質量%表示で $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 10~50%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ : 10~30%、 $\text{ZnO}$ : 10~24%、 $\text{SiO}_2$ : 1~18%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0~8%、 $\text{BaO}$ : 0~20%、 $\text{CaO}$ : 0~20%、 $\text{SrO}$ : 0~20%、 $\text{BaO}+\text{CaO}+\text{SrO}$ : 4~45%、 $\text{R}_2\text{O}$ : 0~3% (但し $\text{R}_2\text{O}$ とは $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ の少なくとも1つ) を含有し $\text{PbO}$ を含まないことを特徴とする無鉛ガラス組成物。

【請求項3】 熱膨張係数が $65\sim85\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、軟化点が $600^\circ\text{C}$ 以下、誘電率が14以下であることを特徴とする請求項1または2記載の無鉛ガラス組成物。

【請求項4】 前記請求項1ないし3のいずれか1項記載の無鉛ガラス組成物と、無機充填剤および無機顔料の少なくとも一種と、バインダーおよび有機溶媒とを含有することを特徴とする無鉛ペースト。

【請求項5】 前記請求項1ないし3のいずれか1項記載の無鉛ガラス組成物にバインダーおよび有機溶媒を含有してなることを特徴とする無鉛ペースト。

【請求項6】 前記請求項4項記載の無鉛ペーストで形成された隔壁を有することを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項7】 前記請求項4または5項記載の無鉛ペーストで形成された誘電体層を有することを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無鉛ガラス組成物に関し、詳しくはプラズマディスプレイパネル（以下PDPと略称する）の前面ガラス基板に形成する誘電体層、背面ガラス基板に形成する誘電体層及び隔壁に使用される無鉛ガラス組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来からのCRTに代わるディスプレイとして、大型で薄型のPDPが開発されてきている。図1はこの様なPDPの基本構造を示したものである。

【0003】PDPの2枚の前面ガラス基板1および背面ガラス基板2の内表面には、互いに直交する表示電極3およびバス電極4とアドレス電極8が配置され、それぞれの電極は誘電体層5で被覆されている。さらに前面ガラス基板1の内表面の誘電体層5にはプラズマを安定に形成させるために、保護膜6をスパッタ法を用いてコ

ーティングしてある。

【0004】背面ガラス基板2には高さが約 $100\mu\text{m}$ の隔壁7が縦方向に配置され、隔壁7の間に蛍光体9が形成されている。そして前面ガラス基板1と背面ガラス基板2の周辺を封止材で気密封止した後、 $\text{Ne-Xe}$ 等のガスが封入される。

【0005】PDPの誘電体層は電極上に形成されることから、高い絶縁特性を有すること、消費電力を抑えるため低い誘電率を有すること、剥がれやクラックが入らないようにガラス基板と熱膨張係数がマッチングしていることが求められている。さらに前面ガラス基板に形成される誘電体層は蛍光体から発せられた光を効率よく表示光として利用する目的で可視域透過率の高い非晶質ガラスが求められている。

【0006】誘電体層はガラス粉末、バインダー、有機溶剤、場合によっては無機充填剤、無機顔料を添加混練しペースト状として、スクリーン印刷等でガラス基板に塗布し、乾燥、焼成して形成される。PDPに使用されるガラス基板は安価、入手のし易さから、ソーダライムガラスが一般的に使用されるため、ガラス基板の変形がおきない $600^\circ\text{C}$ 以下で焼成される。

【0007】PDPの隔壁にはガラス基板が変形しない温度で焼成できること、剥がれやクラックが入らないようにガラス基板と熱膨張係数がマッチングしていることが求められている。

【0008】この隔壁の形成方法は各種提案されているが、近年の主流はサンドブラスト法と呼ばれる方法である。サンドブラスト法とは、ガラス粉末、バインダー、有機溶剤、場合によっては無機充填剤、無機顔料を添加混練しペースト状としガラス基板に所定厚みに塗布し、乾燥後、その上に耐ブラスト性を有する感光性ドライフィルムを重ね合わせる。

【0009】次いで隔壁形状にパターニングした後、研磨粉を噴きつけてフィルムのない部分を削りとり、焼成を行い隔壁を形成する方法である。この方法で高精細な隔壁を形成することが可能である。

【0010】これらPDPに使用される誘電体層、隔壁はガラス基板が変形を起こさない温度で焼成する必要があることから、比較的低融点のガラスが用いられている。現在主流で使用されているものは、 $\text{PbO}$ を50質量%以上含有する $\text{PbO-SiO}_2$ 系のガラスである。

【0011】前記の如くPDPの誘電体層、隔壁は鉛含有ガラスが使用されているが、近年鉛含有ガラスに対して環境上の問題が指摘されてきている。このため作業環境および廃棄物処理に問題のない無鉛系のガラスが求められている。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述したPDP部材用ガラスに求められる特性を満足し、作業環境および廃棄物処理に問題のない無鉛系のガラス組成物を

提供することを目的とする。また、この無鉛ガラス組成物を用いたPDPの各種部材を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するために、作業環境および廃棄物処理に問題のない $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 等の酸化物に着目し、鋭意研究の結果、鉛系ガラスと同等な特性を持つ安定なガラス組成物を見いだした。

【0014】すなわち、本発明の無鉛ガラス組成物は、酸化物基準の質量％表示で $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ：5～75％、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ：5～35％、 $\text{ZnO}$ ：9.5～24.5％、 $\text{SiO}_2$ ：0～20％、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：0～10％、 $\text{BaO}$ ：0～35％、 $\text{CaO}$ ：0～35％、 $\text{SrO}$ ：0～35％、 $\text{R}_2\text{O}$ ：0～10％、（但し $\text{R}_2\text{O}$ とは $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ の少なくとも1つ）の組成を有し $\text{PbO}$ を含有しないものである。

【0015】 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ は無鉛ガラス組成物の主要成分であり軟化点を下げる効果がある。その含有量は5～75％（以下％とは特に断りのない限り質量％を意味する）である。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の含有量が75％を超えると結晶化し易くなり安定したガラスが得られなく、5％未満では軟化温度が高くなり所定の温度での焼成が困難となる。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の好ましい範囲は10～50％である。

【0016】 $\text{B}_2\text{O}_3$ はガラス形成成分として無鉛ガラス組成物の必須成分であり、その含有量は5～35％である。 $\text{B}_2\text{O}_3$ の含有量が35％を超えるとガラスの軟化温度が高くなり所定の温度での焼成が困難となり、5％未満ではガラスが不安定になって失透し易くなる。 $\text{B}_2\text{O}_3$ の好ましい範囲は10～30％である。

【0017】 $\text{ZnO}$ は、無鉛ガラス組成物の主要成分でありガラスを安定化させるのに効果があり、その含有量は9.5～24.5％である。 $\text{ZnO}$ の含有量が24.5％を超えると結晶化し易く安定したガラスが得られなくなり、9.5％未満ではガラスの安定性がなく失透し易くなる。 $\text{ZnO}$ の好ましい範囲は10～24％である。

【0018】 $\text{SiO}_2$ は、ガラスの安定化に効果があり、その含有量は20％まで、好ましくは18％まで添加することができる。但し20％を超えると軟化温度が高くなり所定の温度での焼成が困難となる。

【0019】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、任意成分であるが、ガラスの安定化に効果があり、その含有量は10％まで、好ましくは8％まで添加することができる。但し10％を超えると軟化温度が高くなり所定の温度での焼成が困難となる。

【0020】 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ のアルカリ土類金属酸化物は任意成分であるが、ガラスの安定化に効果がある。その含有量はそれぞれ35％まで、好ましくは20％まで添加することができる。 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$

$\text{O}$ それぞれの含有量が35％を超えると軟化温度が高くなり所定の温度での焼成が困難となる。また、上記したように、アルカリ土類金属酸化物はガラスの安定化に効果があるので、 $\text{BaO}+\text{CaO}+\text{SrO}$ で4～45％含有させてもよい。好ましくは、4～30％である。

【0021】 $\text{R}_2\text{O}$ 、すなわち $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ のアルカリ金属酸化物は任意成分であるが、ガラスの軟化温度を下げる効果がある。その含有量はそれぞれ10％まで、好ましくは3％まで添加することができる。 $\text{R}_2\text{O}$ の含有量が10％を超えるとガラスの電気絶縁特性が悪くなり好ましくない。

【0022】なお上記成分以外にも、ガラスの粘性や熱膨脹係数の調整のために、 $\text{MgO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 等を添加することが可能である。

【0023】本発明の無鉛ガラス組成物は、PDPのガラス基板の誘電体層として使用できる。PDPに使用されるガラス基板には、一般に入手が容易な窓板ガラスであるソーダライムガラスやPDP用に開発された高歪点ガラスがあり、600℃までの耐熱性、75～85×10<sup>-7</sup>/℃の熱膨脹係数を持っている。

【0024】PDPガラス基板の誘電体層はガラス基板にガラス組成物を塗布後、焼成し形成するためガラス基板の軟化変形が起こらない600℃以下で熱処理する必要がある。またガラス基板の反り、誘電体層の剥がれやクラックがないようにするために、ガラス組成物の熱膨脹係数を0～20×10<sup>-7</sup>/℃だけガラス基板より小さくしておく必要がある。さらに誘電体層の誘電率が高いと電極に流れる電流が多くなり、PDPの消費電力が多くなり好ましくない。

【0025】このため、本発明の無鉛ガラス組成物をPDPガラス基板の誘電体層に使用する場合、前述した範囲の組成で、軟化点が600℃以下、熱膨脹係数が65～85×10<sup>-7</sup>/℃、誘電率が1.4以下となる無鉛ガラス組成物を用いるのが好ましい。また無鉛ガラス組成物に無機充填剤、無機顔料を添加して、上記の熱膨脹係数と誘電率の好ましい範囲内に調節して使用しても良い。

【0026】PDPの隔壁は、その強度を向上させる等の機能特性向上のため無機ガラス組成物、に無機充填剤や無機顔料を添加して使用するのが一般的である。本発明の無機ガラス組成物にも無機充填剤および無機顔料の少なくとも一種を添加し、PDPの隔壁としての機能、特性を向上させるために、必要な材料を必要な量だけ選択して使用する。

【0027】例えば、隔壁の強度を向上させるためには、アルミナ、ジルコニア等を用い、隔壁の熱膨脹係数を調整するためには、ジルコン、コージェライト、ムライト、石英、アルミナ、フォステライト、α-クオーツ、螢石等を用い、隔壁の色調を白色にするためには、酸化チタン、アルミナ等の無機顔料を用い、隔壁の色調

を黒にするためには、Cu-Cr系、Cu-Cr-Mn系等の無機顔料を用いれば良い。

【0028】さらに、これらの無機充填剤および無機顔料の少なくとも一種の含有量によって、焼成時の収縮率と緻密性を調整することができる。すなわち、無鉛ガラス組成物100質量部に対して無機充填剤および無機顔料の少なくとも一種を5〜25質量部配合することによって、内部に気泡のほとんどない緻密な隔壁を得ることができるが、収縮率は大きくなる。また無機充填剤および（または）無機顔料を26〜200質量部配合することによって、隔壁内部は緻密になり難いが収縮率の小さい隔壁を得ることができる。

【0029】また、PDPの隔壁成形工程においても誘電体層形成と同様に、その焼成温度はガラス基板の軟化変形を考慮して一般に600℃以下で行う必要がある。この焼成温度で隔壁が緻密に成形されるためには、隔壁材に使用されるガラスの軟化温度を600℃以下にすることが好ましい。600℃より高い軟化点を持つガラスを使用した場合、流動性が悪くなり、緻密に成形されず、またガラス基板との接着性も悪くなる。

【0030】本発明の無鉛ガラス組成物を使用する誘電体層の用途では、多くの場合、無鉛ガラス組成物を粉末としバインダーならびに有機溶媒、場合によっては無機充填剤や無機顔料との混合物であるペーストとされ印刷等により成形される。

【0031】PDPの誘電体層は焼成後の緻密化、透明性を得るため、隔壁は焼成後の緻密化を得るため、無鉛ガラス組成物や無機充填剤と無機顔料の粒子径は極めて小さい粒子径を有することが重要である。このため上記の用途に使用する場合は、最大の粒子径で20μmを超えないこと、好ましくは15μm以下が適当である。

【0032】しかしながら、すべての粒子径が0.5μm未満では粒子表面積が増大し、有機溶剤を増量しないとペーストとしたときの粘度が高くなりすぎ印刷が困難となる。バインダーを増量すると乾燥時にクラックが発生し焼成後変形や泡の原因となるので、すべての粒子径が0.5μm未満であることは好ましくない。

【0033】本発明のペースト組成物に使用されるバインダーならびに有機溶媒は、特に限定されることなく、

従来からのペースト製造において使用されてきた公知のものが使用できる。

【0034】例えば、バインダーであれば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチル・エチルセルロース、ニトロセルロースのようなセルロース系材料、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、ポリブチルアルコール等が用いられる。有機溶媒であれば、α-テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート等が用いられる。

【0035】

【実施の形態】本発明の無鉛ガラスは、酸化物基準の質量%表示で $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 5〜75%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ : 5〜35%、 $\text{ZnO}$ : 9.5〜24.5%、 $\text{SiO}_2$ : 0〜20%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0〜10%、 $\text{BaO}$ : 0〜35%、 $\text{CaO}$ : 0〜35%、 $\text{SrO}$ : 0〜35%、 $\text{R}_2\text{O}$ : 0〜10% ( $\text{R}_2\text{O}$ は $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ の少なくとも1つ)の組成となるように原料を混合して、この原料を白金ルツボに入れ1200〜1400℃で2時間加熱溶融させた後に、ガラスブロックに成形した。そしてボールミルを用いてこのガラスブロックを粉砕して得られた。

【0036】無鉛ガラスフリットは、この無鉛ガラスに上記の無機充填剤や無機顔料を混合することにより得られる。この無機充填剤や無機顔料の混合割合は、無鉛ガラス100質量%に対して、5〜200質量%である。

【0037】無鉛ペーストは、無鉛ガラスまたは無鉛ガラスフリットに上記のバインダーおよび有機溶剤を加え3本ロールミル等で混練することで得られる。

【0038】

【実施の形態1】この実施の形態1は無鉛ガラスに関するものであり、以下の表1に示す組成となるように、上記実施の形態に示す方法で無鉛ガラスを得たものである。表1には実施例1〜8を示した。

【0039】

【表1】

ガラス組成	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	50	45	28	22	44	72	11		46
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	16	12	29	17	15	9.5	26	22	4
ZnO	12	14	10	19	17	11	9.5	14		35
SiO <sub>2</sub>	12	1	18	2	15	12		17	9	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1		4			3			
BaO	17		14	18	27	6	4	10		5
CaO		6					2	7		10
SrO		12	1			11		10		
Li <sub>2</sub> O					1	0.5		3		
Na <sub>2</sub> O					1			1		
K <sub>2</sub> O						0.5				
Cs <sub>2</sub> O								1		
PbO									69	
ガラス転移点(°C)	485	443	510	502	465	480	405	489	440	
軟化点(°C)	560	501	597	584	554	552	458	562	539	
熱膨張係数( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	84	92	78	70	84	84	99	82	71	
誘電率	16	16.5	14	11.2	10.8	13.5	21.5	9.8	13.5	

【0040】この表1の組成で得られたガラスの軟化点は458～597℃となり、すべて600℃以下で軟化するガラスとなり、PDPの隔壁形成材や誘電体形成材に使用することが可能なものであった。

【0041】熱膨張係数は $77\sim 99\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、実施例2および7が $65\sim 85\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の範囲を外れているので、この実施例については、無鉛ガラスに熱膨張係数を調整する無機充填剤を混合させれば、使用することが可能となる。詳細は以下の実施の形態4に示す。

【0042】誘電率は9.8～21.5となり実施例1、2および7が14を超えていたので、この実施例についても熱膨張係数のときと同様に、無鉛ガラスに無機充填剤を混合させ誘電率を調整することで使用することが可能となる。詳細は以下の実施の形態4に示す。

【0043】比較例1として鉛ガラスを、比較例2として本発明の組成範囲を外れたものを示した。この比較例2はB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびZnOの含有量が本発明の組成範囲から外れていたため、ガラス化しなかった。

【0044】この表1中の転移点、軟化点は、無鉛ガラスを粉末とし、示差熱分析装置を用いて、昇温速度10℃/分でそれぞれの温度を測定した。熱膨張係数は、示差膨脹計により昇温速度10℃/分で30～300℃ま

での平均熱膨張係数を示した。誘電率は、ガラスブロック状に形成した無鉛ガラスを切り出し、研磨加工後50mm×50mm×2mmの形状に成形しこの板材の両面に直径20mmの電極を形成しLCRメーターを用いて測定した。

【0045】

【実施の形態2】この実施の形態2は、PDPの誘電体形成材に使用したときのものであり、特に前面ガラス基板の内面に形成するものに関する。

【0046】前面ガラス基板内面に形成する誘電体は光を透過させなければならないので、無鉛ガラス自体で熱膨張係数および誘電率の特性を満足したものでなければ使用することはできない。したがって、表1の実施例の中では、実施例3、4、5、6、8を使用することができ

【0047】この実施の形態2では、実施例4および5の無鉛ガラスにバインダーとしてエチルセルロースを、有機溶剤としてαテルピネオールを混合してそれぞれの粘度を120、140Pa・sとした無鉛ペーストとし、実施例9および10とした。

【0048】

【表2】

		実施例						
		9	10	11	12	13	14	15
ガラス	実施例	4	5	6	8	1	2	3
	添加量(質量%)	100	100	92	84	85	77	85
無機充填材	種類				アルミナ	アルミナ	ジルコン	アルミナ
	添加量(質量%)				6	9	20	10
顔料	種類			酸化チタン	酸化チタン	Cu-Cr系	Cu-Cr-Mn系	酸化チタン
	添加量(質量%)			8	10	6	3	5
粘度	Pa・s	120	140	170	180	170	200	180
PDP用途		前面誘電体	前面誘電体	背面誘電体	背面誘電体	隔壁	隔壁	隔壁
焼成温度(°C)		590	560	580	580	570	550	595
可視域透過率(%)		80	85					
誘電率				13.0	10.0	14.0	13.5	13.0
熱膨張係数( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )				81	80	80	84	75

【0049】この無鉛ペーストを熱膨張係数 $84 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ のガラス基板にスクリーン印刷で塗布し、 $125^{\circ}\text{C} \cdot 10$ 分で乾燥後、焼成し前面誘電体を形成した。なお、実施例9では焼成温度が $590^{\circ}\text{C}$ となり、実施例10では $560^{\circ}\text{C}$ であった。また、前面誘電体に必要な可視域( $400 \sim 700 \text{ nm}$ )の透過率は、実施例9では全域において80%以上を有し、実施例10では全域で85%以上を有していた。ガラス基板に形成した誘電体層をJIS Z 2343の浸透探傷試験で評価したところ、誘電体層の剥がれやクラックは生じていなかった。

【0050】表2中には記載しなかったが、その他の実施例3、6、8についても $560 \sim 600^{\circ}\text{C}$ の範囲で焼成ができ、可視域の透過率も80%以上であり、かつ誘電体層の剥がれやクラックも生じなかった。

【0051】

【実施の形態3】この実施の形態3は、PDPの誘電体形成材に使用したときのものであり、特に背面ガラス基板の内面に形成するものに関する。

【0052】背面ガラス基板内面に形成する誘電体は、光の反射率を上げるために白色でなければならないので、無鉛ガラスに白色無機顔料を混合する必要がある。そして、無鉛ガラス自体で熱膨張係数および誘電率の特性を満足していなくても、無機顔料の混合率を調整して熱膨張係数および誘電率の特性を満足させて、使用することができる。勿論上記混合物に無機充填剤を合せて使用して、所望の熱膨張係数および誘電率の特性に調整して使用することができる。したがって、表1の実施例はすべて背面用の誘電体形成材に使用することができる。

【0053】この実施の形態3では、実施例6の無鉛ガラスに白色顔料として酸化チタンを混合した無鉛ガラスフリットに、バインダーとしてエチルセルロースを、有機溶剤として $\alpha$ テルピネオールを混合してその粘度を $170 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とした無鉛ペーストを作り、実施例11とした。この実施例11で使用した無鉛ガラスフリットは $81 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数を有し、13の誘電率を有するものであった。

【0054】この実施例11の無鉛ペーストを熱膨張係数 $84 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ のガラス基板にスクリーン印刷で塗

布し、 $125^{\circ}\text{C} \cdot 10$ 分で乾燥後、 $580^{\circ}\text{C}$ で焼成し背面誘電体を形成した。この背面誘電体を実施の形態2と同様な評価により、誘電体層を評価したが、誘電体層に剥がれやクラックは発生しなかった。

【0055】また、実施例8の無鉛ガラスに無機充填剤としてアルミナを、白色顔料として酸化チタンを混合した無鉛ガラスフリットに、バインダーとしてニトロセルロースを、有機溶剤としてブチルカルビトールアセテートを混合してその粘度を $180 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とした無鉛ペーストを作り、実施例12とした。この実施例12で使用した無鉛ガラスフリットは $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数を有し、10の誘電率を有するものであった。

【0056】この実施例12の無鉛ペーストを熱膨張係数 $84 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ のガラス基板にスクリーン印刷で塗布し $125^{\circ}\text{C} \cdot 10$ 分で乾燥後、 $580^{\circ}\text{C}$ で焼成し背面誘電体を形成した。この背面誘電体実施の形態2と同様な評価により、誘電体層を評価したが、誘電体層に剥がれやクラックは発生しなかった。

【0057】

【実施の形態4】この実施の形態4は、PDPの隔壁材に使用したときのものに関する。PDPの隔壁は低い収縮率と高い緻密性を必要とするために無機充填剤を混合し、光の反射率およびコントラストを向上させるために無機顔料を混合して使用する。したがって、無機充填剤によって熱膨張係数および誘電率も調整することが可能なので、表1の実施例はすべて隔壁形成材に使用することができる。

【0058】この実施の形態4では表1の実施例1～3の無鉛ガラスを使用している。実施例13には実施例1の無鉛ガラスに、無機充填剤としてアルミナ、無機顔料としてCu-Cr系顔料を混合した無鉛ガラスフリットを使用する。実施例14には実施例2の無鉛ガラスに、無機充填剤としてジルコン、無機顔料としてCu-Cr-Mn系顔料を混合した無鉛ガラスフリットを使用する。実施例15には実施例3の無鉛ガラスに、無機充填剤としてアルミナ、無機顔料として酸化チタンを混合した無鉛ガラスフリットを使用する。

【0059】表2に記載した通り、実施例13の無鉛ガ

ラスフリットの熱膨脹係数は $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ となり、誘電率は1.4となった。実施例14の無鉛ガラスフリットの熱膨脹係数は $84 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ となり、誘電率は1.3.5となった。実施例15の無鉛ガラスフリットの熱膨脹係数は $75 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ となり、誘電率は1.3となった。

【0060】この無鉛ガラスフリットにバインダーとしてエチルセルロースを、有機溶剤として $\alpha$ テルピネオールを混合してそれぞれの粘性を170、200、180 Pa・sの無鉛ペーストとし、実施例13～15とした。

【0061】この無鉛ペーストを実施の形態3で作成した背面誘電体上に塗布し、125℃・30分で乾燥後サンドブラスト法により形を整え、表2中に示す焼成温度で焼成して隔壁を形成した。その後上記実施の形態2に示した評価法により隔壁を評価したところ剥がれおよびクラックは生じなかった。

【0062】また、本発明の無鉛ガラス組成物や無鉛ペーストはPDPに用いる以外に、蛍光表示管の封止材、\*

\*絶縁層の形成材、隔壁形成材に用いたり、磁気ヘッドのコア同士や、コアとスライダーの封着材としても利用できる。さらに、セラミック基板の焼結助材、シーズヒーターの気密封口材、導体ペーストの添加材に用いることにより、作業環境と廃棄物処理に問題のないものとすることができる。

【0063】

【発明の効果】以上のように、本発明の無鉛ガラス組成物は、鉛成分を含有しないことから、作業環境の改善につながり、さらに廃棄物処理に困らない効果が認められる。また、PDPの誘電体層、隔壁として用いた場合に要求特性を満足するものであり好適である。

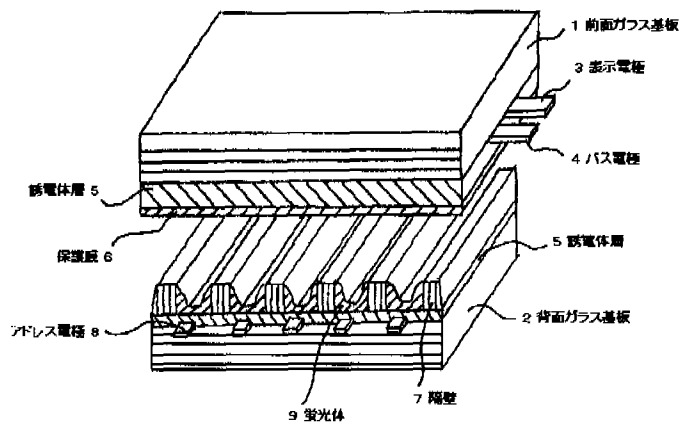
【図面の簡単な説明】

【図1】カラーPDPの概略構成図である。

【符号の説明】

1…前面ガラス基板、2…背面ガラス基板、3…表示電極、4…バス電極、5…誘電体層、6…保護膜、7…隔壁、8…アドレス電極、9…蛍光体

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H01J 11/02

識別記号

F I

H01J 11/02

テーマコード(参考)

B



Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 BB01 DA01 DA02  
DA03 DA04 DB01 DB02 DB03  
DC03 DC04 DC05 DD01 DE03  
DE04 DF01 EA01 EA02 EA03  
EA10 EB01 EB02 EB03 EC01  
EC02 EC03 ED01 EE01 EE02  
EE03 EE04 EE05 EF01 EF02  
EF03 EF04 EF05 EG01 EG02  
EG03 EG04 EG05 FA01 FA10  
FB01 FC01 FD01 FE01 FF01  
FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01  
GA03 GA04 GA05 GA06 GA07  
GB01 GC01 GD01 GE01 HH01  
HH02 HH03 HH05 HH07 HH09  
HH11 HH13 HH15 HH17 HH20  
JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10  
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10  
MM08 MM25 NN29 NN40 PP01  
PP03 PP12  
5C040 FA01 GB03 GD07 GF18 JA12  
JA15 JA17 KA09 KA10 KB19  
KB28 KB30 MA30